



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 29. November 2001 (29.11.2001)

**PCT** 

### (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO~01/90010~A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C03B 37/012, 37/014

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05771

(22) Internationales Anmeldedatum:

21. Mai 2001 (21.05.2001)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

DE

(30) Angaben zur Priorität: 100 25 176.5 24. Mai 2000 (24.05.2000) (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HERAEUS TENEVO AG [DE/DE]; Quarzstrasse 8, 63450 Hanau (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FABIAN, Heinz [DE/DE]; Westring 29, 63762 Grossostheim (DE).

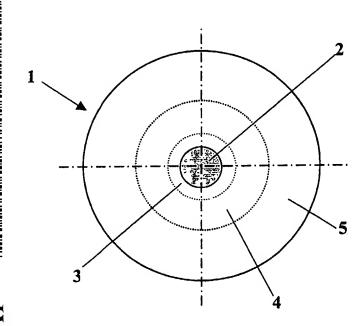
(74) Anwalt: STAUDT, Armin; Edith-Stein-Strasse 22, 63075 Offenbach/Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, CN, JP, KR, RU, SG, US, ZA.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN OPTICAL FIBRE AND BLANK FOR AN OPTICAL FIBRE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN FÜR DIE HERSTELLUNG EINER OPTISCHEN FASER UND VORFORM FÜR EINE OPTISCHE FASER



(57) Abstract: According to a known method for producing an optical fibre by drawing from a blank with a cladded core structure or from a coaxial arrangement of components forming a cladded core structure, a core cylinder is produced in a soot deposition method, said core cylinder having a core glass layer with a higher index of refraction \*nk" and an outer diameter -dk which is surrounded by a first cladding glass layer with a lower index of refraction .nM1 and an outer diameter -d<sub>M1</sub>, and a second cladding glass layer is applied to the core cylinder. According to the invention, the second cladding glass layer (4) is provided in the form of a cladding tube with an average OH content of max. 1wt. ppm, produced in a separate step. The second cladding glass layer (4) is applied by collapsing the cladding tube onto the core cylinder (2; 3), the core cylinder (2; 3) used being such that the ratio of  $-d_{M1}$  to  $-d_k$  is between 1 and 2.2 and having an average OH content of max. 1 wt. ppm in an area close to the surface, to a depth of up to 10 µm.

(57) Zusammenfassung: Bei einem bekannten Verfahren für die Herstellung einer optischen Faser durch Ziehen aus einer Kern-Mantelstruktur aufweisenden Vorform oder aus einer eine Kern-Mantelstruktur bildenden koaxialen Anordnung mehrerer Bauteile, wird ein Kernzylinder eine Kernglasschicht mit einem höheren Brechungsindex -n<sub>k</sub>" und einem Außendurchmesser -d<sub>k</sub> aufweist, die von einer ersten Mantelglasschicht mit einem niedrigeren Brechungsindex -n<sub>M1</sub> und einem Außendurchmesser -d<sub>M1</sub> umgeben ist, und auf den Kernzylinder eine zweite Mantelglasschicht aufgebracht. Die zweite Mantelglasschicht (4) wird in Form eines in einem separaten Verfahrensschritt erzeugten Mantelrohres bereitgestellt, das einen mittleren OH-Gehalt von maximal 1 Gew.-ppm aufweist, wobei das Aufbringen der zweiten Mantelglasschicht (4) durch Aufkollabieren des Mantelrohres auf den Kernzylinder (2; 3) erfolgt, und indem ein Kernzylinder (2; 3) eingesetzt wird, bei dem das Verhältnis von -d<sub>M1</sub> zu -d<sub>k</sub> zwischen 1 und 2,2 liegt, und der in einem oberflächennahen Bereich bis zu 10 μm Tiefe einen mittleren OH-Gehalt von maximal 1 Gew.-ppm aufweist.

BEST AVAILABLE COPY



(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der f\u00fcr \u00e4nderungen der Anspr\u00fcche geltenden Frist; Ver\u00f6ffentlichung wird wiederholt, falls \u00e4nderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/90010 PCT/EP01/05771

#### **Patentanmeldung**

#### Heraeus Tenevo AG

## Verfahren für die Herstellung einer optischen Faser und Vorform für eine optische Faser

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren für die Herstellung einer optischen Faser durch Ziehen aus einer eine Kern-Mantelstruktur aufweisenden Vorform oder aus einer eine Kern-Mantelstruktur bildenden koaxialen Anordnung mehrerer

10 Bauteile, durch Erzeugen eines Kernzylinders in einem Soot-Abscheideverfahren, wobei der Kernzylinder eine Kernglasschicht mit einem höheren Brechungsindex "n<sub>K</sub>" und einem Außendurchmesser "d<sub>K</sub>" aufweist, die von einer ersten Mantelglasschicht mit einem niedrigeren Brechungsindex "n<sub>M1</sub>" und einem Außendurchmesser "d<sub>M1</sub>" umgeben ist, und Aufbringen einer zweiten Mantelglasschicht auf den Kernzylinder.

- Weiterhin betrifft die Erfindung eine Vorform für die Herstellung einer optischen Faser, die eine Kernglasschicht mit höherem Brechungsindex "n<sub>K</sub>" und mit einem Außendurchmesser "d<sub>K</sub>" aufweist, die koaxial von einer ersten Mantelglasschicht mit niedrigerem Brechungsindex "n<sub>M1</sub>" und mit einem Außendurchmesser "d<sub>M1</sub>" sowie von einer zweiten Mantelglasschicht umgeben ist.
- Der Einsatz von Lichtleitfasern zur Datenübertragung hat in den letzten 20 Jahren an wirtschaftlicher Bedeutung gewonnen. Nachdem die Lichtleitfasern zunächst hinsichtlich ihrer optischen Dämpfung und der Faserfestigkeit verbessert wurden, ist nunmehr die Kostensenkung zentrales Thema. Mögliche Ansatzpunkte hierfür sind die Erhöhung der Übertragungskapazität pro Lichtleitfaser und die Senkung der
   Herstellkosten der Lichtleitfasern. Die Herstellung von sogenannten Single-Mode-Lichtleitfaservorformen für kommerzielle Anwendungen erfolgt im wesentlichen nach den bekannten OVD- (Outside-Vapor-Deposition), MCVD- (Modified-Chemical-Vapor-Deposition, PCVD- (Plasma-Chemical-Vapor-Deposition) und VAD-(Vapor-Axial-

20

Deposition) -Verfahren. Allen Verfahren ist gemein, daß zunächst ein Kernzylinder hergestellt wird, der den Kern und einen Teil des Mantels der späteren Single-Mode-Lichtleitfaser umfasst. Auf den Kernzylinder wird weiteres Quarzglas aufgebracht, das als "Jacketmaterial" bezeichnet wird. Die Qualität dieses Jacketmaterials ist für die mechanische Festigkeit der Lichtleitfaser von Bedeutung, während der Einfluß auf die optischen Eigenschaften bisher nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Ein Verfahren und eine Vorform der eingangs angegebenen Gattung sind aus der

US-A 5,838,866 bekannt. Darin ist die Herstellung einer Quarzglas-Vorform für eine Single-Mode-Lichtleitfaser beschrieben, wobei in einem ersten Verfahrensschritt ein als "Kern-Vorform" bezeichnetes Bauteil mit Kern-Mantelstruktur nach dem sogenannten OVD-Verfahren hergestellt wird. Die Kern-Vorform besteht aus einer mit Germaniumdioxid dotierten SiO<sub>2</sub>-Kernglasschicht, die von einer inneren SiO<sub>2</sub>-Mantelglasschicht umhüllt ist. Die jeweiligen Schichtdicken sind so ausgelegt, dass nach dem Kollabieren der Innenbohrung das Verhältnis des Durchmessers "d<sub>K</sub>" der

15 Kernglasschicht und des Außendurchmessers der ersten Mantelglasschicht "d<sub>M1</sub>" bei 2,39 liegt. Durch Abscheiden einer weiteren SiO<sub>2</sub>-Sootschicht zur Bildung einer zweiten, äußeren Mantelglasschicht wird die endgültige Vorform erhalten.

Der der Kern-Vorform zugeordnete und an die Kernglasschicht unmittelbar angrenzende Teil des Mantels wird im folgenden als "erste Mantelglasschicht" bezeichnet. Die erste Mantelglasschicht trägt wesentlich zur Lichtführung bei und hat daher einen deutlichen Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Lichtleiters. An die erste Mantelglasschicht sind deshalb hinsichtlich Reinheit und Homogenität vergleichbare Maßstäbe anzulegen wie bei der Kernglasschicht, so dass die Herstellung der ersten Mantelglasschicht auch dementsprechend aufwendig ist.

Bei dem bekannten Verfahren wird für die Abscheidung der SiO<sub>2</sub>-Sootschicht zur Bildung der zweiten Mantelglasschicht auf dem Kernzylinder ein Knallgasbrenner eingesetzt. Dadurch kommt es zu einem Einbau von OH-Gruppen in die erste Mantelglasschicht. Diese OH-Gruppen sind im Quarzglas der ersten Mantelglasschicht fest gebunden und lassen sich durch die anschließende
 Behandlung der Soot-Schicht in chlorhaltiger Atmosphäre nicht entfernen. Die nach dem bekannten Verfahren hergestellte Vorform zeigt daher im Bereich der

Grenzfläche zwischen erster und zweiter Mantelglasschicht üblicherweise eine deutlich erhöhte OH-Konzentration.

Einen typischen Verlauf der OH-Konzentration über den Durchmesser einer nach dem bekannten OVD-Verfahren hergestellten Vorform ist in **Figur 3** schematisch dargestellt. Auf der y-Achse des Diagramms ist der OH-Gehalt und auf der x-Achse der Vorformdurchmesser aufgetragen. Die Kernglasschicht 31 und der innere Bereich der ersten Mantelglasschicht 32 zeigen einen geringen OH-Gehalt. Der Bereich um die Grenzfläche 35 zwischen der ersten Mantelglasschicht 32 und der zweiten Mantelglasschicht 33 ist durch ein Maximum 34 der OH-Konzentration deutlich erkennbar.

OH-Gruppen zeigen im infraroten Spektralbereich eine besonders starke
Absorptionsbande. Bereits geringe OH-Gehalte im lichtführenden Bereich einer
Single-Mode-Faser können sich daher auf deren optische Dämpfung bei den
üblichen Übertragungswellenlängen auswirken. Um den Einfluß des in Figur 3

gezeigten Maximums 34 der OH-Konzentration auf die optische Dämpfung gering zu
halten, liegt bei den bekannten OVD-Vorformen die Grenzfläche 35 zwischen der
ersten Mantelglasschicht 32 und der zweiten Mantelglasschicht 33 weitab von der
Kernglasschicht 31. Mit anderen Worten, der Außendurchmesser "d<sub>M1</sub>" der ersten
Mantelglasschicht 32 ist relativ groß; bei der Vorform gemäß Figur 3 beträgt der

Außendurchmesser "d<sub>M1</sub>" der ersten Mantelglasschicht 32 das 2,39-fache des
Durchmessers "d<sub>K</sub>" der Kernglasschicht 31.

Eine Verringerung des Außendurchmessers " $d_{M1}$ " der ersten Mantelglasschicht 32 würde das Maximum 34 der OH-Konzentration näher an die Kernglasschicht 31 heranbringen und sich daher stärker auf die Dämpfung der Faser auswirken. Es ist daher bei dem bisherigen Verfahren nicht möglich, den Anteil der aufwendig herzustellenden, inneren Mantelglasschicht 32 an der Vorform ohne Inkaufnahme einer höheren optischen Dämpfung zu verringern.

25

30

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein kostengünstiges Verfahren für die Herstellung einer optischen Faser mit geringer optischer Dämpfung anzugeben und eine entsprechende Vorform bereitzustellen.

Hinsichtlich des Verfahrens wird diese Aufgabe ausgehend von dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die zweite Mantelglasschicht in Form eines in einem separaten Verfahrensschritt erzeugten Mantelrohrs bereitgestellt wird, das einen mittleren OH-Gehalt von maximal 1 Gew.-ppm aufweist, wobei das Aufbringen der zweiten Mantelglasschicht durch Aufkollabieren des Mantelrohres auf den Kernzylinder erfolgt, und dass ein Kernzylinder eingesetzt wird, bei dem das Verhältnis von "d<sub>M1</sub>" zu "d<sub>K</sub>" größer als 1 und kleiner als 2,2 ist, und der in einem oberflächennahen Bereich bis zu 10 µm Tiefe einen mittleren OH-Gehalt von maximal 1 Gew.-ppm aufweist.

- Erfindungsgemäß wird die zweite Mantelglasschicht in Form eines in einem 10 separaten Verfahrensschritt erzeugten Mantelrohres bereitgestellt. Ein derartiges Mantelrohr ist nach den üblichen OVD-Sootabscheideverfahren durch Flammenhydrolyse einer siliziumhaltigen Ausgangsverbindung kostengünstig herstellbar. Der OH-Gehalt des Soot-Mantelrohres lässt sich durch die bekannten Dehydratationsverfahren reduzieren und auf einen vorgegebenen Wert von 15 1 Gew.-ppm oder weniger einstellen. Je niedriger der mittlere OH-Gehalt des Mantelrohres - insbesondere im Bereich von dessen Innenbohrung - ist, umso geringer ist der durch Hydroxylgruppen (OH-Gruppen) verursachte Dämpfungsanteil. Üblicherweise ist der OH-Gehalt über die Wandung des Mantelrohres konstant, so dass sich aus dem konstanten Wert der mittlere OH-Gehalt unmittelbar ergibt. Bei 20 einem davon abweichenden Verlauf wird der über die Mantelrohr-Wandung gemittelte OH-Gehalt als mittlerer OH-Gehalt definiert. Der mittlere OH-Gehalt läßt sich besonders einfach durch eine spektroskopische Messung durch die Rohrwand ermitteln.
- Das Aufbringen der zweiten Mantelglasschicht erfolgt durch Aufkollabieren des Mantelrohres auf den Kernzylinder. Eine Beaufschlagung der ersten Mantelglasschicht mit einem wasserstoffhaltigen Gas und der damit einhergehende Einbau von Hydroxylgruppen im Quarzglas der ersten Mantelglasschicht wird so vermieden. Durch das Aufkollabieren des Mantelrohres werden keine oder allenfalls geringe Mengen an Hydroxylgruppen erzeugt.

Der erfindungsgemäß einzusetzende Kernzylinder kann als Stab oder als Rohr vorliegen. Der Einfachheit halber beziehen sich die folgenden Erläuterungen auf einen stabförmigen Kernzylinder, wobei davon ein rohrförmiger Kernzylinder nicht ausgeschlossen sein soll, sofern dies nicht ausdrücklich erwähnt ist. Derartige Kernzylinder werden durch schichtweise Abscheidung von SiO<sub>2</sub>-Soot auf der Zylindermantelfläche eines zylinderförmigen Trägers hergestellt (OVD-Verfahren) oder durch axiale Abscheidung auf der Stirnfläche eines rotierenden Substrats (VAD-Verfahren).

Die erste Mantelglasschicht des Kernzylinders weist in einem oberflächennahen

Bereich bis zu 10 µm Tiefe einen mittleren OH-Gehalt von maximal 1 Gew.-ppm auf.

Dadurch, dass die zweite Mantelglasschicht durch Aufkollabieren des Mantelrohres erfolgt, wird der OH-Gehalt der ersten Mantelglasschicht nicht oder nur unwesentlich beeinflusst. Der mittlere OH-Gehalt in einem oberflächennahen Bereich von 10 µm Tiefe lässt sich spektroskopisch durch eine Differenzmessung ermitteln.

Zur Lösung der oben genannten technischen Aufgabe trägt wesentlich bei, dass ein Kernzylinder eingesetzt wird, bei dem das Durchmesserverhältnis "d<sub>M1</sub>" / "d<sub>K</sub>" zwischen 1 und 2,2 liegt. Der Außendurchmesser der ersten Mantelglasschicht "d<sub>M1</sub>" beträgt somit weniger als das 2,2-fache des Durchmessers der Kernglasschicht "d<sub>K</sub>". Das Durchmesserverhältnis "d<sub>M1</sub>" / "d<sub>K</sub>" bezieht sich auf einen Kernzylinder ohne Innenbohrung. Bei einem rohrförmigen Kernzylinder sind die Durchmesser der jeweiligen Schichten nach dem Kollabieren der Innenbohrung maßgebend.

Im Vergleich zu der eingangs beschriebenen, bekannten optischen Faser ist der Volumenanteil der aufwendig herzustellenden ersten Mantelglasschicht zu Gunsten des übrigen, weitaus kostengünstiger herstellbaren Mantelmaterials reduziert. Diese Reduzierung wird erst durch die Kombination der oben erläuterten Maßnahmen ermöglicht, indem diese dazu beitragen, dass bei Einsatz eines nach dem Soot-Abscheideverfahren hergestellten Kernzylinders im Bereich um die Grenzfläche zwischen erster und zweiter Mantelglasschicht ein OH-Gehalt von maximal 1 Gew.-ppm erhalten wird. Denn erst der geringe OH-Gehalt in diesem grenzflächennahen Bereich erlaubt es, den Außendurchmesser der ersten

25

Mantelglasschicht so zu reduzieren, dass das Durchmesserverhältnis " $d_{M1}$ " / " $d_{K}$ " zwischen 1 und 2,2 liegt, ohne dass sich der OH-Gehalt im grenzflächennahen Bereich auf die optische Dämpfung der Faser wesentlich auswirkt.

Somit ermöglicht es das erfindungsgemäße Verfahren, eine optische Faser mit geringer Dämpfung kostengünstig nach dem Soot-Abscheideverfahren herzustellen.

Die Faser wird zum Beispiel aus einer eine Kern-Mantelstruktur aufweisenden Vorform gezogen, wobei in der Vorform der Kernzylinder vom Mantelrohr und etwaigem weiteren Mantelmaterial umgeben ist. Es ist aber auch möglich, die Faser aus einer eine Kern-Mantelstruktur bildenden koaxialen Anordnung mehrerer Bauteile zu ziehen. Dabei wird der Kernzylinder innerhalb des Mantelrohr und etwaigem weiteren Mantelmaterial in Rohrform koaxial angeordnet. Das Mantelmaterial inklusive des Mantelrohrs wird während des Faserziehens auf den Kernzylinder kollabiert.

Die vorliegende Erfindung betrifft ausschließlich die Herstellung von Standard-SingleMode-Fasern und eine Vorform dafür. Bei den Standard-Single-Mode-Fasern handelt
es sich um einfache Stufenindexfasern. Die in den Fasern geführte Lichtwelle
erstreckt sich im wesentlichen über den Kernbereich und den inneren Mantelbereich.
Die vorliegende Erfindung ermöglicht eine Minimierung des hochwertigen
Quarzglases für den inneren Mantelbereich zu Gunsten von preiswerterem

20 Quarzglas. Die Erfindung bezieht sich nicht auf sogenannte "dispersionsverschobene
Fasern" oder "dispersionsgeglättete Fasern". Derartige Fasern weisen komplexe
Brechzahlprofile mit einer radialen Abfolge mehrerer Schichten unterschiedlicher
Brechzahl auf. Alle diese Schichten wirken an der Lichtführung mit, so dass dafür
hochwertiges Quarzglas erforderlich ist, das nicht ohne Qualitätsverlust zu Gunsten
von preiswerterem Quarzglases minimiert werden kann.

Der Einfluss des OH-Gehalts auf die optische Dämpfung ist umso geringer, je geringer der OH-Gehalt im oberflächennahen Bereich des Kernzylinders und im Mantelrohr ist. Als besonders günstig hat es sich erwiesen, ein Mantelrohr mit einem mittleren OH-Gehalt von maximal 0,5 Gew.-ppm, und einen Kernzylinder mit einem mittleren OH-Gehalt in einem oberflächennahen Bereich bis zu 10 µm Tiefe von

maximal 0,5 Gew.-ppm einzusetzen. Vorzugsweise beträgt der mittlere OH-Gehalt von Mantelrohr und oberflächennahem Bereich des Kernzylinders jeweils maximal 0,2 Gew.-ppm, und besonders bevorzugt jeweils maximal 0,1 Gew.-ppm.

Erfindungsgemäß wird ein Anteil der aufwendig herstellbaren ersten

5 Mantelglasschicht am Gesamtvolumen der optischen Faser durch preiswerteres
Mantelmaterial ersetzt. Der durch das preiswertere Mantelmaterial ersetzte Anteil ist
umso größer, je kleiner das Durchmesserverhältnis "d<sub>M1</sub>" zu "d<sub>K</sub>" im Kernzylinder ist.
Als besonders günstig hat es sich erwiesen, einen Kernzylinder mit einem Verhältnis
von "d<sub>M1</sub>" zu "d<sub>K</sub>" von kleiner als 2,0 und vorzugsweise von kleiner als 1,7

einzusetzen.

Für die Herstellung der Vorform oder für die eine Kern-Mantelstruktur bildende koaxiale Anordnung von Bauteilen wird entweder ein aus Quarzglas bestehendes Mantelrohr eingesetzt, oder ein aus SiO<sub>2</sub>-Soot bestehendes, poröses Mantelrohr. Bei Einsatz eines aus Quarzglas bestehenden Mantelrohrs wird die Ausbildung einer störungsfreien Grenzfläche zwischen erster und zweiter Mantelglasschicht erleichtert, was sich auf die optische Dämpfung der Faser positiv auswirkt. Der Einsatz eines aus SiO<sub>2</sub>-Soot bestehenden Mantelrohrs ist demgegenüber kostengünstiger, da das Mantelrohr beim Aufkollabieren auf den Kernzylinder verglast wird, so dass ein separater Heißbehandlungsschritt zum Verglasen des Mantelrohres entfällt.

Als besonders günstig hat es sich erwiesen, ein Mantelrohr mit einem Brechungsindex "n<sub>M2</sub>" einzusetzen, wobei "n<sub>M2</sub>" ≤ "n<sub>M1</sub>" ist. Bei einem Brechungsindex "n<sub>M2</sub>" = "n<sub>M1</sub>" wird die Lichtführung in der Faser durch die zweite Mantelglasschicht nicht merklich beeinflußt, während bei einem Brechungsindex "n<sub>M2</sub>" < "n<sub>M1</sub>" der in der zweiten Mantelglasschicht geführte Lichtanteil weiter reduziert wird, so dass die Anforderungen an die optischen Eigenschaften des Quarzglases für diese Schicht geringer sind. Dadurch wird Herstellung des Quarzglases für die zweite Mantelglasschicht vereinfacht und die Herstellungskosten werden gesenkt.

Besonders bewährt hat sich ein Einsatz eines Mantelrohrs aus fluordotiertem Quarzglas. Durch eine Fluordotierung kann der Brechungsindex von Quarzglas gesenkt werden, so dass sich mittels eines fluordotierten Mantelrohres die

Brechungsindex-Bedingung " $n_{M2}$ " < " $n_{M1}$ " besonders einfach und preiswert einstellen lässt.

Vorteilhafterweise wird die zweite Mantelglasschicht von mindestens einer weiteren, dritten Mantelglasschicht umgeben. Mittels der weiteren Mantelglasschicht oder den weiteren Mantelglasschichten wird zusätzliches Quarzglas zur Ausbildung des Mantels bereitgestellt. Das Ummanteln mit der dritten Mantelglasschicht kann in einer Vorform resultieren, aus der anschließend eine optische Faser gezogen wird, oder die Mantelglasschicht wird in Form eines Quarzglasrohres in einer koaxialen Anordnung mit dem Kernzylinder direkt zu einer Faser gezogen.

- 10 In einer ersten bevorzugten Verfahrensvariante wird die dritte Mantelglasschicht in Form eines Quarzglas-Hohlzylinders bereitgestellt, der zusammen mit dem Mantelrohr auf den Kernzylinder aufkollabiert wird. Die Kosten des Verfahrens werden gesenkt, da hierbei in einem Verfahrensschritt mehrere Rohre gleichzeitig auf den Kernzylinder kollabiert werden.
- In einer alternativen, jedoch gleichermaßen bevorzugten Verfahrensvariante wird die dritte Mantelglasschicht in Form eines Hohlzylinders aus porösem SiO<sub>2</sub>-Soot bereitgestellt, der nach dem Aufkollabieren des Mantelrohres auf die den Kernzylinder umschließende, zweite Mantelglasschicht aufgeschrumpft wird. Auch diese Verfahrensvariante hat Vorteile hinsichtlich der Herstellkosten, denn der Hohlzylinder aus porösem SiO<sub>2</sub>-Soot wird beim Aufschrumpfen auf das Mantelrohr gleichzeitig verglast. Für den Teil des Mantels, der in Form eines Hohlzylinder aus SiO<sub>2</sub>-Soot bereitgestellt wird, entfällt somit ein separater Verglasungsschritt.
  - In einer weiteren, ebenfalls geeigneten Verfahrensvariante wird die dritte Mantelglasschicht nach dem Aufkollabieren des Mantelrohres auf den Kernzylinder durch Außenabscheidung von SiO<sub>2</sub>-Soot erzeugt. Die so erzeugte dritte Mantelglasschicht aus SiO<sub>2</sub>-Soot wird anschließend verglast. Auch diese Verfahrensvariante hat Kostenvorteile, da die separate Herstellung eines Rohres für die dritte Mantelglasschicht entfallen kann.

25

Insbesondere im Hinblick auf geringe Herstellungskosten hat sich auch eine

Verfahrensvariante als günstig erwiesen, bei der die zweite und die dritte Mantelglasschicht erzeugt werden, indem ein außen mit porösem SiO<sub>2</sub>-Soot beschichtetes Mantelrohr bereitgestellt und auf den Kernzylinder aufkollabiert wird. Hierbei erfolgt das Ummanteln des Kernzylinders mit der zweiten und der dritten Mantelglasschicht in einem gemeinsamen Verfahrensschritt, indem beim Kollabieren gleichzeitig die Schicht aus porösem SiO<sub>2</sub>-Soot verglast wird.

Die dritte und jede weitere Mantelglasschicht hat auf die Lichtführung der Faser keine wesentlichen Auswirkungen. Daher sind die Anforderungen an die optischen Eigenschaften des Quarzglases für die dritte Mantelglasschicht vergleichsweise gering. Das dafür benötigte Quarzglas ist daher besonders kostengünstig herstellbar. Aus diesem Grunde wird die zweite Mantelglasschicht so dünn wie möglich, jedoch so dick wie nötig ausgeführt. Im Hinblick hierauf hat es sich als günstig erweisen, ein Mantelrohr einzusetzen, derart, dass die daraus nach dem Aufkollabieren erhaltene Mantelglasschicht ein Verhältnis von Außendurchmesser zu Innendurchmesser von mindestens 1,2 und vorzugsweise von mindestens 1,8 aufweist, wobei das Verhältnis von Außendurchmesser zu Innendurchmesser der Mantelglasschicht vorteilhafterweise bei weniger als 3 liegt. Das Verhältnis von Außendurchmesser zu Innendurchmesser der Mantelglasschicht bezieht sich auf einen Kernzylinder ohne Innenbohrung. Bei einem rohrförmigen Kernzylinder sind für die Ermittlung des genannten Durchmesserverhältnisses der Außendurchmesser und der Innendurchmesser der Mantelglasschicht nach dem Kollabieren der Innenbohrung maßgebend.

10

15

20

25

30

Vorzugsweise werden der Außendurchmesser des Kernzylinders und der Innendurchmesser des Mantelrohres so gewählt, dass das Aufkollabieren eine koaxiale Anordnung von Mantelrohr und Kernzylinder unter Bildung eines Ringspalt umfasst, wobei während des Aufkollabierens wasserstoffhaltige Substanzen im Ringspalt vermieden werden. Durch den Ausschluss wasserstoffhaltiger Substanzen im Ringspalt wird die Bildung von Hydroxylgruppen in den an den Ringspalt angrenzenden Wandungen vermieden. Dies wird vorzugsweise dadurch erreicht, dass im Ringspalt ein Unterdruck erzeugt wird und/oder der Ringspalt Helium, Chlor, Fluor oder ein Gemisch dieser Gase enthält. Dies erfolgt vorzugsweise durch

kontinuierliches Spülen des Ringspalts mit den genannten Gasen oder Gasgemischen.

Es wird eine Verfahrensvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, bei der der Kernzylinder nach dem OVD-Außenabscheideverfahren hergestellt wird.

Mittels OVD-Verfahren ist ein Kernzylinder mit kleinem Durchmesserverhältnis "d<sub>M1</sub>" / "d<sub>K</sub>" besonders einfach und kostengünstig herstellbar.

Hinsichtlich der Vorform wird die oben angegebene Aufgabe ausgehend von der eingangs beschriebenen Vorform erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die zweite Mantelglasschicht in Form eines in einem separaten Verfahrensschritt erzeugten und auf die erste Mantelglasschicht aufkollabierten Mantelrohrs mit einem mittleren OH-Gehalt von maximal 1 Gew.-ppm ausgebildet ist, wobei in einem grenzflächennahen Bereich zwischen der ersten Mantelglasschicht und der zweiten Mantelglasschicht mit einer radialen Ausdehnung von 10 µm in Richtung der Kernglasschicht ein mittlerer OH-Gehalt von maximal 1 Gew.-ppm vorliegt, und wobei das Verhältnis von "d<sub>M1</sub>" zu "d<sub>K</sub>" größer als 1 und kleiner als 2,2 ist.

Erfindungsgemäß ist die zweite Mantelglasschicht in Form eines in einem separaten Verfahrensschritt erzeugten auf die erste Mantelglasschicht aufkollabierten Mantelrohrs ausgebildet. Ein derartiges Mantelrohr ist nach den üblichen OVD-Sootabscheideverfahren durch Flammenhydrolyse einer siliziumhaltigen Ausgangsverbindung kostengünstig herstellbar, wobei sich der OH-Gehalt des

- Ausgangsverbindung kostengunstig nerstellbar, wobei sich der OH-Gehalt des porösen Soot-Mantelrohrs durch die bekannten Dehydratationsverfahren reduzieren und auf einen vorgegebenen Wert von 1 Gew.- ppm oder weniger einstellen lässt. Hinsichtlich der Definitionen des "mittleren OH-Gehalts" wird auf die obigen Ausführungen zum erfindungsgemäßen Verfahren verwiesen.
- Da die zweite Mantelglasschicht durch Aufkollabieren des Mantelrohres erzeugt ist, wird der Einbau von Hydroxylgruppen im Quarzglas der ersten Mantelglasschicht weitgehend vermieden. Daher weist die erste Mantelglasschicht im Bereich ihrer Grenzfläche zur zweiten Mantelglasschicht einen geringen Gehalt an Hydroxylgruppen auf. Unter einem grenzflächennahen Bereich der ersten

  Mantelglasschicht wird dabei ein Bereich mit einer radialen Ausdehnung von 10 μm

in Richtung der Kernglasschicht verstanden. Der mittlere OH-Gehalt im grenzflächennahen Bereich lässt sich spektroskopisch durch eine Differenzmessung ermitteln.

Zur Lösung der oben genannten technischen Aufgabe trägt wesentlich bei, dass das
Durchmesserverhältnis "d<sub>M1</sub>" / "d<sub>K</sub>" zwischen 1 und 2,2 liegt. Der Außendurchmesser der ersten Mantelglasschicht "d<sub>M1</sub>" beträgt somit weniger als das 2,2-fache des Durchmessers der Kernglasschicht. Im Vergleich zu der eingangs beschriebenen, bekannten Vorform ist somit der Volumenanteil der aufwendig herzustellenden ersten Mantelglasschicht zu Gunsten des übrigen, weitaus kostengünstiger herstellbaren
Mantelmaterials reduziert. Diese Reduzierung der ersten Mantelglasschicht wird dadurch ermöglicht, dass im Bereich der Grenzfläche zwischen erster und zweiter Mantelglasschicht ein OH-Gehalt von weniger als 1 Gew.-ppm erhalten wird. Denn erst der geringe OH-Gehalt im Bereich dieser Kontaktfläche erlaubt es, den Außendurchmesser der ersten Mantelglasschicht so zu reduzieren, dass das
Durchmesserverhältnis "d<sub>M1</sub>" / "d<sub>K</sub>" zwischen 1 und 2,2 liegt, ohne dass sich der OH-Gehalt im Bereich um die Kontaktfläche auf die optische Dämpfung der Faser wesentlich auswirkt.

Somit ist die erfindungsgemäße Vorform kostengünstig nach dem Soot-Abscheideverfahren herstellbar.

25

Vorteilhafte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Vorform ergeben sich aus den Unteransprüchen. Die Unteransprüche korrespondieren mit oben bereits erläuterten Verfahrensansprüchen, so dass insoweit auf diese Erläuterungen verwiesen wird.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und einer Zeichnung näher erläutert. In der Zeichnung zeigen in schematische Darstellung im einzelnen:

- Figur 1 eine Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorform zur Herstellung einer Single-Mode-Faser in einem radialen Schnitt,
- Figur 2 ein Ausführungsbeispiel zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Vorform anhand eines Fließdiagramms mit einzelnen Verfahrensschritten,

25

- Figur 3 einen typischen Verlauf der OH-Konzentration über den Durchmesser bei einer nach dem Stand der Technik hergestellten Vorform in einem Ausschnitt, und
- Figur 4 einen typischen Verlauf der OH-Konzentration über den Durchmesser einer erfindungsgemäßen Vorform in einem Ausschnitt.

In Figur 1 ist die Bezugsziffer 1 insgesamt einer erfindungsgemäßen Vorform zugeordnet. Die Vorform 1 besteht aus einer Kernglaszone 2, einer ersten Mantelglasschicht 3, einer zweiten Mantelglasschicht 4 und einer dritten Mantelglasschicht 5.

Die Kernglaszone 2 besteht aus Quarzglas, das homogen mit 5 Gew.-%
Germaniumdioxid dotiert ist. Der Durchmesser "d<sub>K</sub>" der Kernglaszone 2 beträgt
7 mm. Die erste Mantelglasschicht 3 hat einen Außendurchmesser "d<sub>M1</sub>" von
13,9 mm. Das Verhältnis der Durchmesser "d<sub>M1</sub>" /"d<sub>K</sub>" beträgt somit 1,99.

Zur Herstellung der Vorform 1 werden die Kernglaszone 2 und erste
Mantelglasschicht 3 als Kernstab bereitgestellt, auf den die zweite Mantelglasschicht 4 in Form eines Mantelrohres aufkollabiert wird. Die zweite Mantelglasschicht 4 besteht aus undotiertem Quarzglas. Sie hat im Ausführungsbeispiel einen Außendurchmesser von 26,8 mm. Das Verhältnis von Außendurchmesser und Innendurchmesser liegt somit in der Mantelglasschicht 4 bei 1,9. Im ursprünglichen Mantelrohr, aus dem die zweite Mantelglasschicht 4 hergestellt ist, liegt dieses Verhältnis – in Abhängigkeit von der Spaltweite zwischen Mantelrohr und Kernstab vor dem Aufkollabieren – etwas niedriger.

Die zweite Mantelglasschicht 4 wird von einem sogenannten Jacketrohr überfangen, das den größten Volumenanteil der Vorform 1 in Form der weiteren, dritten Mantelglasschicht 5 bildet.

Nachfolgend wird anhand den **Figuren 1 und 2** das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer optischen Faser beispielhaft erläutert.

PCT/EP01/05771

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zunächst ein sogenannter Kernstab mittels eines Soot-Abscheideverfahrens (OVD-Verfahren) durch Flammenhydrolyse von SiCl4 und/oder GeCl4 gebildet, wobei entsprechende Oxidpartikel auf der Mantelfläche eines um seine Längsachse rotierenden Dorns abgeschieden werden. Als Dorn wird ein Aluminiumoxid-Rohr mit einem Durchmesser von 5 mm eingesetzt. Mittels eines Abscheidebrenners wird zunächst die Kernglaszone 2 abgeschieden, indem dem Abscheidebrenner außer SiCl4 auch GeCl<sub>4</sub> zugeführt wird, um die oben angegebene Dotierstoff-Konzentration der Kernglaszone 2 zu erhalten. Anschließend wird die Zufuhr von GeCl4 gestoppt und auf der Kernglaszone 2 nach dem gleichen Verfahren die erste Mantelglasschicht 3 10 abgeschieden. Das nach Entfernen des Dorns erhaltene, poröse Quarzglasrohr wird in chlorhaltiger Atmosphäre getrocknet, anschließend gesintert und zu dem Kernstab kollabiert, wobei das Verhältnis der Durchmesser "d<sub>M1</sub>" /"d<sub>K</sub>" = 1,99 erhalten wird. Der Kernstab weist einen über seinen radialen Querschnitt homogenen OH-Gehalt von 0,004 Gew.-ppm auf. Die Herstellung des Kernstabs erfordert große Sorgfalt 15 hinsichtlich Reinheit und Homogenität der abgeschiedenen Schichten und ist dementsprechend aufwendig und teuer.

Parallel dazu wird ein Mantelrohr ebenfalls durch Flammenhydrolyse von SiCl4 unter Bildung von SiO<sub>2</sub>-Partikeln und axialer Abscheidung der SiO<sub>2</sub>-Partikel auf einem rotierenden Dorn hergestellt. Da das Mantelrohr zur Lichtführung in der aus der Vorform erhaltenen Faser nicht mehr wesentlich beiträgt, sind die Anforderungen an dessen Reinheit und Homogenität vergleichsweise gering. Das Mantelrohr ist daher kostengünstig unter gleichzeitigem Einsatz mehrerer Abscheidebrenner herstellbar. Vor dem Sintern wird das aus undotiertem, porösen Quarzglas bestehende Mantelrohr in chlorhaltiger Atmosphäre getrocknet. Nach dem Sintern hat das Mantelrohr einen Innendurchmesser von etwa 15 mm und einen Außendurchmesser von etwa 27 mm und einen mittleren, über die Wandstärke des Mantelrohres homogenen OH-Gehalt von 0,05 Gew.-ppm.

20

25

30

Ein wesentlicher Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass das Mantelrohr auf den Kernstab aufkollabiert wird. Hierzu wird der Kernstab koaxial innerhalb des Mantelrohres angeordnet. In chlorhaltiger Atmosphäre bei einer Temperatur von etwa 1000 °C werden die den Ringspalt zwischen Kernstab und Mantelrohr begrenzenden Oberflächen gereinigt und dehydratisiert. Im Anschluß daran wird das Mantelrohr auf den Kernstab aufgeschmolzen, indem die Anordnung in einem elektrisch beheizten Ofen auf eine Temperatur von 2150 °C

- (Ofentemperatur) erhitzt wird. Das Schließen des Ringspalts erfolgt problemlos durch zonenweises Erhitzen der vertikal orientierten Anordnung. Nach dem Aufkollabieren bildet das Mantelrohr die zweite Mantelglasschicht 4. Die Grenzfläche zwischen erster Mantelglasschicht 3 und zweiter Mantelglasschicht 4 ist mit bloßem Auge kaum zu erkennen. An dieser Grenzfläche wird keine nennenswerte Erhöhung des OH-10 Gehalts über 0.1 Gew.-ppm hinaus festgestellt.
- Der so erhaltene Quarzglasstab stellt in der späteren Lichtleitfaser den Faserkern und den zur Lichtführung beitragenden Mantel (das sogenannt "optische Cladding"). Er beinhaltet die homogen mit Germaniumdioxid dotierte Kernglaszone 2 mit einem Außendurchmesser von 7 mm und mit einem Brechungsindex "n<sub>K</sub>", der um ca. 0,005 über dem Brechungsindex von undotiertem Quarzglas liegt. Die Kernglaszone 2 ist von einem Mantel aus undotiertem Quarzglas mit einem Brechungsindex "n<sub>M1</sub>" von typischerweise 1,4585 umgeben. Der Mantel wird von der ersten Mantelglasschicht 3 und von der zweiten Mantelglasschicht 4, die den weitaus größten Volumenanteil des Mantels ausmacht, gebildet.
- Zur Fertigstellung der Vorform wird der so erhaltene Quarzglasstab mit einem Überfangrohr aus undotiertem Quarzglas (dem sogenannten "Jacket-Rohr") überfangen, das die dritte Mantelglasschicht 5 bildet. Die Vorform weist danach einen Außendurchmesser von 100 mm auf. Die daraus gezogene Faser zeigt bei einer Wellenlänge von 1385 nm eine Dämpfung von 0,6 dB/km.
- 25 **Figur 4** zeigt schematisch einen typischen Verlauf der OH-Konzentration über den Durchmesser bei einer Vorform gemäß der Erfindung. Zum Vergleich ist der Verlauf der OH-Konzentration gemäß Figur 3 als punktierte Linie eingezeichnet.
  - Auf der y-Achse des Diagramms ist der OH-Gehalt und auf der x-Achse der Vorformdurchmesser aufgetragen. Kernglasschicht 41 erste Mantelglasschicht 42 zeigen einen gleichermaßen geringen OH-Gehalt; dieser beträgt gemäß obigem

30

PCT/EP01/05771

- 15 -

Ausführungsbeispiel 0,004 Gew.-ppm. Die zweite Mantelglasschicht 43 hat einen etwas höheren OH-Gehalt (0,05 Gew.-ppm), so dass die Grenzfläche 45 zwischen der ersten Mantelglasschicht 42 und der zweiten Mantelglasschicht 43 lediglich als kleine Stufe 44 im Verlauf der OH-Konzentration erkennbar ist. Ein ausgeprägtes Maximum der OH-Konzentration, wie es die nach dem Stand der Technik hergestellte Vorform (und damit auch die daraus erhaltene Faser) zeigt, ist bei der erfindungsgemäßen Vorform nicht vorhanden. Dadurch kann die Grenzfläche 45 nahe an der Kernglasschicht 41 liegen, ohne dass sich dies auf die optische Dämpfung der aus der Vorform erhaltenen Faser nachteilig auswirkt. Mit anderen Worten, der Außendurchmesser "d<sub>M1</sub>" der ersten Mantelglasschicht 42 ist im 10 Vergleich zu der Vorform gemäß Figur 3 relativ klein; bei der Vorform gemäß Figur 4 beträgt der Außendurchmessers "d<sub>M1</sub>" der ersten Mantelglasschicht 42 lediglich das 1,99-fache des Durchmessers "d<sub>K</sub>" der Kernglasschicht 41. Es ist daher möglich, den Anteil der aufwendig herzustellenden, inneren Mantelglasschicht 42 an der Vorform ohne Inkaufnahme einer höheren optischen Dämpfung zu verringern. 15

Näheres zu den im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung relevanten Verfahren und Vorrichtungen für die Herstellung von synthetischem Quarzglas für optische Fasern durch CVD-Abscheidung sind aus folgenden Druckschriften zu entnehmen: In der US-A 5,788,730 wird ein Verfahren und ein Abscheidebrenner aus Quarzglas mit einer Mitteldüse und mindestens drei Ringspaltdüsen für die Herstellung eines Sootkörpers mit homogener radialer Dichteverteilung beschrieben; in der DE-A1 197 25 955 wird der Einsatz eines Brenners für eine Einspeisung von flüssigem Glasausgangsmaterial gelehrt; und in der DE-A1 195 01 733 wird eine Vorrichtung für die gleichzeitige und gleichmäßige Gasversorgung einer Vielzahl von Abscheidebrennern unter Einsatz eines Druckausgleichsgefäßes offenbart. Zur Steigerung der Effizienz der Soot-Abscheidung wird in der DE-A1 196 29 170 vorgeschlagen, ein elektrostatisches Feld zwischen Abscheidebrenner und Sootkörper anzulegen; in der DE-A1 196 28 958 und in der DE-A1 198 27 945 werden Maßnahmen für die Homogenisierung der Soot-Abscheidung bei Einsatz eines oszillierend bewegten Brenner-Arrays angegeben. Aus der DE-A1 197 51 919 und der DE-A1 196 49 935 sind Verfahren und Vorrichtungen zur Handhabung des Sootkörpers während und nach dem Abscheideprozess bekannt; und aus

US-A 5,665,132, US-A 5,738,702 und DE-A1 197 36 949 ergeben sich Maßnahmen für die Halterung des Sootkörpers beim Verglasen. Die Dotierung von Quarzglas mit Fluor und Bor wird in der EP-A 582 070 beschrieben; in der US-A 5,790,736 wird eine Lehre zur Anpassung der Viskosität von Kern- und Mantelmaterial einer Faser gegeben; und in der DE 198 52 704 geht es um ein Verfahren zur Herstellung einer optischen Faser unter Einsatz dotierter Substratrohre nach dem MCVD-Verfahren. Die Nachbearbeitung eines verglasten Quarzglas-Hohlzylinders unter Einsatz eines speziellen Bohrers ist in der US-A 5,643,069 beschrieben. Die US-A 5,785,729 gibt eine Lehre zur Herstellung großvolumiger Vorformen unter Einsatz der Stab-in-Rohr-Technik; und die DE-A1 199 15 509 beschreibt einen zur Durchführung dieser Technik geeigneten Abzug. Gegenstand von EP-A1 767 149 und DE-A1 196 29 169 ist die Herstellung maßgenauer Quarzglas-Rohre durch ein Vertikalziehverfahren.

10

15

20

25

#### Patentansprüche

- 1. Verfahren für die Herstellung einer optischen Faser durch Ziehen aus einer eine Kern-Mantelstruktur aufweisenden Vorform oder aus einer eine Kern-Mantelstruktur bildenden koaxialen Anordnung mehrerer Bauteile, durch Erzeugen eines Kernzylinders in einem Soot-Abscheideverfahren, wobei der Kernzylinder eine Kernglasschicht mit einem höheren Brechungsindex "nk" und einem Außendurchmesser "dk" aufweist, die von einer ersten Mantelglasschicht mit einem niedrigeren Brechungsindex "n<sub>M1</sub>" und einem Außendurchmesser "d<sub>M1</sub>" umgeben ist, und Aufbringen einer zweiten Mantelglasschicht auf den Kernzylinder, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Mantelglasschicht (4) in Form eines in einem separaten Verfahrensschritt erzeugten Mantelrohres bereitgestellt wird, das einen mittleren OH-Gehalt von maximal 1 Gew.-ppm aufweist, wobei das Aufbringen der zweiten Mantelglasschicht (4) durch Aufkollabieren des Mantelrohres auf den Kernzylinder (2; 3) erfolgt, und dass ein Kernzylinder (2; 3) eingesetzt wird, bei dem das Verhältnis von "d<sub>M1</sub>" zu "d<sub>K</sub>" zwischen 1 und 2,2 liegt, und der in einem oberflächennahen Bereich bis zu 10 µm Tiefe einen mittleren OH-Gehalt von maximal 1 Gew.-ppm aufweist.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Mantelrohr mit einem mittleren OH-Gehalt von maximal Gew.-0,5 Gew.-ppm und ein Kernzylinder (2; 3) mit einem mittleren OH-Gehalt in einem oberflächennahen Bereich bis zu 10 µm Tiefe von maximal 0,5 Gew.-ppm eingesetzt werden.
  - 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Mantelrohr mit einem mittleren OH-Gehalt von maximal Gew.-0,2 Gew.-ppm und ein Kernzylinder (2; 3) mit einem mittleren OH-Gehalt in einem oberflächennahen Bereich bis zu 10 µm Tiefe von maximal 0,2 Gew.-ppm eingesetzt werden.
  - 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Mantelrohr mit einem mittleren OH-Gehalt von maximal Gew.-0,1 Gew.-ppm und ein Kernzylinder (2; 3) mit einem mittleren OH-Gehalt in einem oberflächennahen Bereich bis zu 10 µm Tiefe von maximal 0,1 Gew.-ppm eingesetzt werden.

- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Kernzylinder (2; 3) eingesetzt wird, bei dem das Verhältnis von "d<sub>M1</sub>" zu "d<sub>K</sub>" kleiner als 2,0 ist.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
   gekennzeichnet, dass ein Kernzylinder (2; 3) eingesetzt wird, bei dem das
   Verhältnis von "d<sub>M1</sub>" zu "d<sub>K</sub>" kleiner als 1,7 ist.
  - 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein aus Quarzglas bestehendes Mantelrohr eingesetzt wird.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein aus SiO<sub>2</sub>-Soot bestehendes Mantelrohr eingesetzt wird.
  - 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Mantelrohr eingesetzt wird, mit einem Brechungsindex " $n_{M2}$ ", wobei " $n_{M2}$ "  $\leq$  " $n_{M1}$ " ist.
- 15 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Mantelrohr aus fluordotiertem Quarzglas eingesetzt wird.
  - 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Mantelglasschicht (4) von mindestens einer weiteren, dritten Mantelglasschicht (5) umgeben wird.
  - 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die dritte Mantelglasschicht (5) in Form eines Quarzglas-Hohlzylinders bereitgestellt wird, der zusammen mit dem Mantelrohr auf den Kernzylinder (2; 3) aufkollabiert wird.
- 25 13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die dritte Mantelglasschicht (5) in Form eines Hohlzylinders aus porösem SiO<sub>2</sub>-Soot bereitgestellt wird, der nach dem Aufkollabieren auf die den Kernzylinder (2; 3)

- umschließende, zweite Mantelglasschicht (4) aufgeschrumpft wird.
- 14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die dritte Mantelglasschicht (5) nach dem Aufkollabieren des Mantelrohres auf den Kernzylinder (2; 3) durch Außenabscheidung von SiO<sub>2</sub>-Soot erzeugt wird.
- 15. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite und die dritte Mantelglasschicht (5) erzeugt werden, indem ein außen mit porösem
   SiO<sub>2</sub>-Soot beschichtetes Mantelrohr bereitgestellt und auf den Kernzylinder (2;
   3) aufkollabiert wird.
- 16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
   gekennzeichnet, dass eine zweite Mantelglasschicht (4) mit einem Verhältnis
   von Außendurchmesser zu Innendurchmesser im Bereich zwischen 1,2 und 3 erzeugt wird.
  - 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass eine zweite Mantelglasschicht (4) mit einem Verhältnis von Außendurchmesser zu Innendurchmesser von mindestens 1,8 erzeugt wird.
  - 18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufkollabieren eine koaxiale Anordnung von Mantelrohr und Kernzylinder (2; 3) unter Bildung eines Ringspalt umfasst, und dass während des Aufkollabierens wasserstoffhaltige Substanzen im Ringspalt vermieden werden.
  - 19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass im Ringspalt ein Unterdruck erzeugt wird und/oder der Ringspalt Helium, Chlor, Fluor oder ein Gemisch dieser Gase enthält.
- 20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Kernzylinder (2; 3) nach einem OVD-Außenabscheideverfahren hergestellt wird.

- 21. Vorform für die Herstellung einer optischen Faser, die eine Kernglasschicht mit höherem Brechungsindex "nk" und mit einem Außendurchmesser "dk" aufweist, die koaxial von einer ersten Mantelglasschicht mit niedrigerem Brechungsindex "n<sub>M1</sub>" und einem Außendurchmesser "d<sub>M1</sub>" sowie von einer zweiten Mantelglasschicht umgeben ist, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite 5 Mantelglasschicht (4) in Form eines in einem separaten Verfahrensschritt erzeugten und auf die erste Mantelglasschicht (3) aufkollabierten Mantelrohrs mit einem mittleren OH-Gehalt von maximal 1 Gew.-ppm ausgebildet ist, wobei in einem grenzflächennahen Bereich zwischen der ersten Mantelglasschicht (3) und der zweiten Mantelglasschicht (4) mit einer radialen Ausdehnung von 10 10 µm in Richtung der Kernglasschicht (2) ein mittlerer OH-Gehalt von maximal 1 Gew.-ppm vorliegt, und wobei das Verhältnis von "d<sub>M1</sub>" zu "d<sub>K</sub>" größer als 1 und kleiner als 2,2 ist.
- 22. Vorform nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Bereich bis zu 10 um Tiefe beiderseits der Grenzfläche zwischen erster 15 Mantelglasschicht (3) und zweiter Mantelglasschicht (4) der mittlere OH-Gehalt maximal 0,5 Gew.-ppm beträgt.
  - 23. Vorform nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Bereich bis zu 10 µm Tiefe beiderseits der Grenzfläche zwischen erster Mantelglasschicht (3) und zweiter Mantelglasschicht (4) der mittlere OH-Gehalt maximal 0,2 Gew.-ppm beträgt.
  - 24. Vorform nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Bereich bis zu 10 um Tiefe beiderseits der Grenzfläche zwischen erster Mantelglasschicht (3) und zweiter Mantelglasschicht (4) der mittlere OH-Gehalt maximal 0,1 Gew.-ppm beträgt.
  - 25. Vorform nach einem der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von "d<sub>M1</sub>" zu "d<sub>K</sub>" kleiner als 2 ist.
  - 26. Vorform nach einem der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von "d<sub>M1</sub>" zu "d<sub>K</sub>" kleiner als 1,7 ist.

- 27. Vorform nach einem der Ansprüche 21 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Mantelglasschicht (4) einen Brechungsindex " $n_{M2}$ " aufweist, wobei " $n_{M2}$ "  $\leq$  " $n_{M1}$ " ist.
- 28. Vorform nach einem der Ansprüche 21 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Mantelglasschicht (4) aus fluordotiertem Quarzglas besteht.
- 29. Vorform nach einem der Ansprüche 21 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Mantelglasschicht (4) ein Verhältnis von Außendurchmesser zu Innendurchmesser im Bereich von 1,2 bis 3 aufweist.
- 30. Vorform nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite

  Mantelglasschicht (4) ein Verhältnis von Außendurchmesser zu

  Innendurchmesser von mindestens 1,8 aufweist.
  - 31. Vorform nach einem der Ansprüche 21 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Mantelglasschicht (4) von mindestens einer weiteren, dritten Mantelglasschicht (5) umgeben ist.

1/2

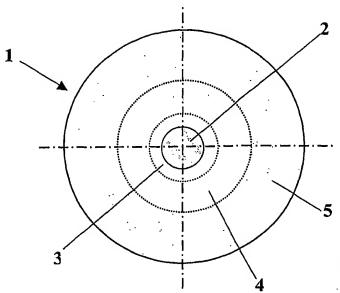
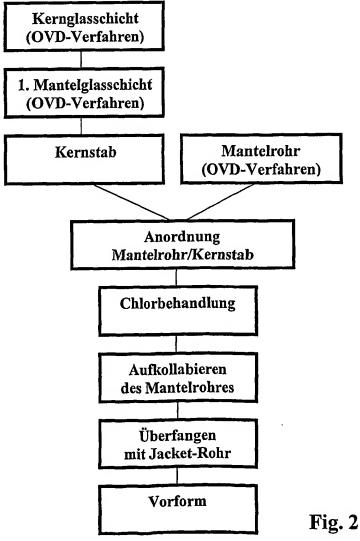
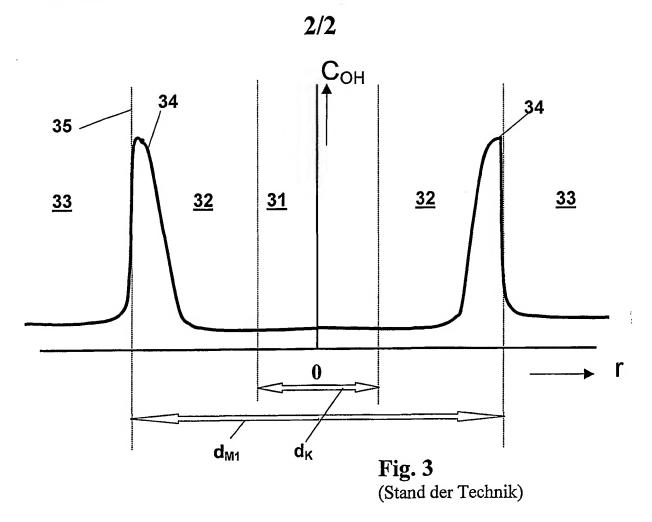
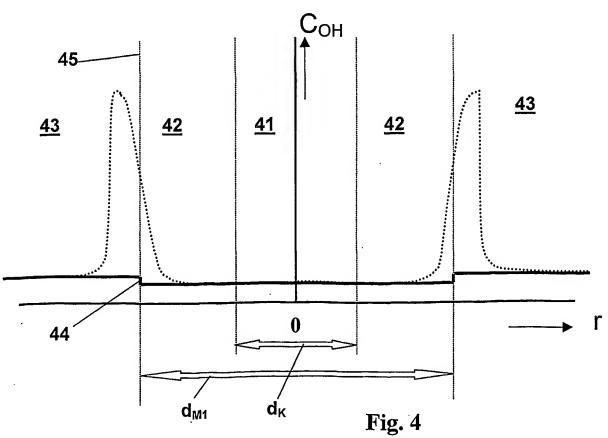


Fig. 1







onal Application No PCT/EP 01/05771

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C03B37/012 C03B37/014
---

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  $IPC\ 7\ C03B$ 

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included. In the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUM	OCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
Х	EP 0 972 752 A (LUCENT TECHNOLOGIES INC) 19 January 2000 (2000-01-19) the whole document	1-31	
X	EP 0 887 670 A (LUCENT TECHNOLOGIES INC) 30 December 1998 (1998-12-30) the whole document	1-31	
X	EP 0 309 027 A (PHILIPS PATENTVERWALTUNG GMBH ET AL) 29 March 1989 (1989-03-29) example 1	1-31	
X	GB 2 208 114 A (PIRELLI GENERAL PLC ET AL)  1 March 1989 (1989-03-01)  page 16, line 7 - line 17; claims  8,11,16,17,20  page 14, line 13 - line 24	1,21	

Further documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents:  A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  E' earlier document but published on or after the International filing date  L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	<ul> <li>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but died to understand the principle or theory underlying the invention</li> <li>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an Inventive step when the document is taken alone</li> <li>"V" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</li> <li>"&amp;" document member of the same patent family</li> </ul>
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 September 2001	01/10/2001
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL – 2280 HV Rijswijk  Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31–70) 340–3016	Authorized officer Stroud, J

Inti onal Application No
PCT/EP 01/05771 .

	PCI/EP 01/05//1			
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Relevant to claim No.		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Meiavant to ciaim ino.		
A	EP 1 000 908 A (HERAEUS QG GMBH ET AL) 17 May 2000 (2000-05-17) the whole document	1,21		
A	WO 00 27767 A (HERAEUS QG GMBH ET AL) 18 May 2000 (2000-05-18) the whole document	1,21		
A	EP 0 598 349 A (SHIN-ETSU QUARTZ PROD CO LTD ET AL) 25 May 1994 (1994-05-25) the whole document	1,21		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 259, 21 August 1987 (1987-08-21) & JP 62 059543 A (MITSUBISHI CABLE IND LTD), 16 March 1987 (1987-03-16) abstract	1,21		
E	WO 01 40125 A (HERAEUS QG GMBH ET AL)	21		
Т	7 June 2001 (2001-06-07) claims 1,11	1		
P,X	WO 01 32572 A (HERAEUS QG GMBH) 10 May 2001 (2001-05-10) the whole document	1,21		

International application No. PCT/EP01/05771

Continued from field I.2

Patent claim nos. 21-31 relate to a product which is defined i.a. by its production method and by the following parameters:

OH content and diameter ratio of physical areas which according to the method steps provided, can no longer exist in the blank in this form.

The use of these parameters in this connection must be considered a lack of clarity within the meaning of PCT Art. 6. It is impossible to compare the parameters chosen by the applicant with the corresponding prior art. The lack of clarity is such that a meaningful, complete search is impossible.

The search was therefore restricted to the method according to claim nos. 1-20 and to blanks for optical fibres (consequently, with a structure forming a cladded core), the optical cladding having an OH content of max. 1 wt.ppm and the blank being produced by means of a rod-in-tube method.

The applicant is advised that patent claims relating to inventions for which no international search has been produced cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). As a general rule, the EPO in its capacity as the authority entrusted with the task of carrying out an international preliminary examination will not conduct a preliminary examination for subjects in respect of which no search has been provided. This also applies to cases where the patent claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or to cases where the applicant presents new patent claims in the course of the PCT Chapter II procedure.

Information on patent family members

Inte onal Application No
PCT/EP 01/05771

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0972752	Α	19-01-2000	US 6105396 A BR 9902718 A	22-08-2000 21-03-2000
EP 0887670	A	30-12-1998	US 6131415 A AU 723038 B AU 7196598 A CA 2240220 A DE 69800981 D EP 1104891 A JP 11171575 A	17-10-2000 17-08-2000 24-12-1998 20-12-1998 02-08-2001 06-06-2001 29-06-1999
EP 0309027	A	29-03-1989	DE 3731604 A DE 3875215 A JP 1103924 A US 5106402 A	30-03-1989 12-11-1992 21-04-1989 21-04-1992
GB 2208114	Α	01-03-1989	NONE	
EP 1000908	Α	17-05-2000	JP 2000119034 A JP 2000178039 A JP 2000178040 A	25-04-2000 27-06-2000 27-06-2000
WO 0027767	Α	18-05-2000	JP 2000203859 A EP 1047641 A	25-07-2000 02-11-2000
EP 0598349	A	25-05-1994	CN 1089580 A,B DE 69319999 D DE 69319999 T DK 598349 T WO 9411317 A ES 2120467 T FI 935138 A JP 3061714 B JP 7109141 A JP 2000203860 A KR 133027 B RU 2096355 C US 5837334 A US 5785729 A JP 7109135 A JP 2980501 B JP 7109136 A	20-07-1994 03-09-1998 18-03-1999 26-04-1999 26-05-1994 01-11-1998 20-05-1994 10-07-2000 25-04-1995 25-07-2000 14-04-1998 20-11-1997 17-11-1998 28-07-1998 25-04-1995 22-11-1999 25-04-1995
JP 62059543	A	16-03-1987	JP 1943982 C JP 6065613 B	23-06-1995 24-08-1994
WO 0140125	Α	07-06-2001	DE 19958289 C JP 2001163835 A	13-06-2001 19-06-2001
WO 0132572	Α	10-05-2001	DE 19952821 A	10-05-2001

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte onales Aktenzeichen PCT/EP 01/05771

A.	KLASS	IFIZIERUNG DES ANME	LDUNGSGEGENSTANDES	
IF	K 7	C03B37/012	C03B37/014	

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchlerter Mindestprütstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  $IPK\ 7\ C03B$ 

Recherchlerte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchlerten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
Х	EP 0 972 752 A (LUCENT TECHNOLOGIES INC) 19. Januar 2000 (2000-01-19) das ganze Dokument	1-31
X	EP 0 887 670 A (LUCENT TECHNOLOGIES INC) 30. Dezember 1998 (1998-12-30) das ganze Dokument	1-31
Χ	EP 0 309 027 A (PHILIPS PATENTVERWALTUNG GMBH ET AL) 29. März 1989 (1989-03-29) Beispiel 1	1-31
X	GB 2 208 114 A (PIRELLI GENERAL PLC ET AL)  1. März 1989 (1989-03-01)  Seite 16, Zeile 7 - Zeile 17; Ansprüche  8,11,16,17,20  Seite 14, Zeile 13 - Zeile 24	1,21
	<b>-/-</b> -	

Weltere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie
<ul> <li>Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</li> <li>"A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>"E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmektedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>"L' Veröffentlichung, die geelgnet ist, einen Prioritätsanspruch zwelfelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichungsdatum einer soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</li> <li>"O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>"P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul>	<ul> <li>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist</li> <li>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kalegorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</li> <li>*&amp;* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Palentfamilie ist</li> </ul>
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
18. September 2001  Name und Postanschrift der Internationalen Becherchenbehörde	01/10/2001  Bevollmächtigter Bediansleter

Stroud, J

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

inte onales Aktenzelchen
PCT/EP 01/05771

		101/21 01	
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	udes Telle	Date Assessed No.
Kalegorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	enden lelle	Betr. Anspruch Nr.
Α	EP 1 000 908 A (HERAEUS QG GMBH ET AL) 17. Mai 2000 (2000-05-17) das ganze Dokument		1,21
A	WO 00 27767 A (HERAEUS QG GMBH ET AL) 18. Mai 2000 (2000-05-18) das ganze Dokument		1,21
A	EP 0 598 349 A (SHIN-ETSU QUARTZ PROD CO LTD ET AL) 25. Mai 1994 (1994-05-25) das ganze Dokument		1,21
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 259, 21. August 1987 (1987-08-21) & JP 62 059543 A (MITSUBISHI CABLE IND LTD), 16. März 1987 (1987-03-16) Zusammenfassung		1,21
Ε	WO 01 40125 A (HERAEUS QG GMBH ET AL)		21
T	7. Juni 2001 (2001-06-07) Ansprüche 1,11		1
Ρ,Χ	WO 01 32572 A (HERAEUS QG GMBH) 10. Mai 2001 (2001-05-10) das ganze Dokument		1,21
	·		

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Die geltenden Patentansprüche 21-31 sind auf ein Produkt, das u.a. durch sein Herstellungsverfahren und mittels folgender Parameter definiert wird, zu beziehen:

OH-Gehalt und Diameterverhälhnis von physikalischen Bereichen, die nach den angegeben Verfahrenschritten in der Vorform nicht mehr zo vorhanden zein können.

Die Verwendung dieser Parameter muss im gegebenen Zusammenhang als Mangel an Klarheit im Sinne von Art. 6 PCT erscheinen. Es ist unmöglich, die vom Anmelder gewählten Parameter mit dem zu vergleichen, was der Stand der Technik hierzu offenbart. Der Mangel an Klarheit ist dergestalt, daß er eine sinnvolle vollständige Recherche unmöglich macht.

Daher wurde die Recherche beschränkt auf das Verfahren nach Ansprüchen 1-20 sowie auf Vorformen für optische Fasern (daher mit optischen Kern-Mantel-bildenden-Aufbau), wobei der optischen Mantel einen OH-gehalt von maximal 1 Gew.-ppm hat und wobei die Vorform durch ein Stab-in-Rohr-Verfahren hergestellt wird.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte inales Aldenzeichen
PCT/EP 01/05771

Im Recherchenberlangeführtes Patentdok		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0972752	Α	19-01-2000	US 6105396 A BR 9902718 A	22-08-2000 21-03-2000
EP 0887670	A	30-12-1998	US 6131415 A AU 723038 B AU 7196598 A CA 2240220 A DE 69800981 D EP 1104891 A JP 11171575 A	17-10-2000 17-08-2000 24-12-1998 20-12-1998 02-08-2001 06-06-2001 29-06-1999
EP 0309027	A	29-03-1989	DE 3731604 A DE 3875215 A JP 1103924 A US 5106402 A	30-03-1989 12-11-1992 21-04-1989 21-04-1992
GB 2208114	A	01-03-1989	KEINE	
EP 1000908	Α	17-05-2000	JP 2000119034 A JP 2000178039 A JP 2000178040 A	25-04-2000 27-06-2000 27-06-2000
WO 0027767	Α	18-05-2000	JP 2000203859 A EP 1047641 A	25-07-2000 02-11-2000
EP 0598349	A	25-05-1994	CN 1089580 A,B DE 69319999 D DE 69319999 T DK 598349 T W0 9411317 A ES 2120467 T FI 935138 A JP 3061714 B JP 7109141 A JP 2000203860 A KR 133027 B RU 2096355 C US 5837334 A US 5785729 A JP 7109135 A JP 2980501 B JP 7109136 A	20-07-1994 03-09-1998 18-03-1999 26-04-1999 26-05-1994 01-11-1998 20-05-1994 10-07-2000 25-04-1995 25-07-2000 14-04-1998 20-11-1997 17-11-1998 28-07-1998 25-04-1995 22-11-1999 25-04-1995
JP 62059543	Α	16-03-1987	JP 1943982 C JP 6065613 B	23-06-1995 24-08-1994
WO 0140125	Α	07-06-2001	DE 19958289 C JP 2001163835 A	13-06-2001 19-06-2001
WO 0132572	Α	10-05-2001	DE 19952821 A	10-05-2001

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

#### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS
IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
Потнер.

#### IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.